

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/83579 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/28,
18/62, C09D 175/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04700

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. April 2001 (26.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 21 139.9 29. April 2000 (29.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1,
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUMGART, Hu-
bert [DE/DE]; Am Dornbusch 44 A, 48163 Münster

(DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohofener Weg
44, 48153 Münster (DE). BITTER, Simone [DE/DE];
Freiherr-von-Twickel-Str. 22, 48308 Senden (DE).
HAGEMEISTER, Edeltraud [DE/DE]; Am Fiskendiehl
31, 48268 Greven (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratin-
gen (DE).

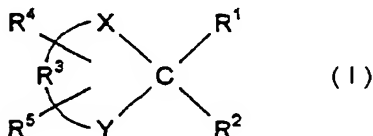
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MULTI-COMPONENT COATINGS, ADHESIVES AND SEALANTS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MEHRKOMPONENTENBESCHICHTUNGSSTOFFE, -KLEBSTOFFE UND -DICHTUNGSMASSEN UND
IHRE VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to multi-component coatings, adhesives and sealants, containing a (meth)acrylate copolymer (A), which consists of up to 90 wt.-% in relation to (A) of polymerized monomers containing hydroxyl groups, (a1) 20 to 90 wt.-% of said monomers in relation to (A) representing 4-hydroxybutyl(meth)acrylate and/or 2-alkyl-propane-1,3-diol-mono(meth)acrylate and (a2) 0 to 40 wt.-% in relation to (A) representing other monomers containing hydroxyl groups; and (B) an adduct, which can be produced from (b1) a

diisocyanate and (b2) a compound of the general formula (I) comprising a group reactive to isocyanate. In said formula R¹ and R² represent hydrogen atoms or alkyl groups, X and Y represent oxygen atoms, sulphur atoms or a group >N-R⁶, where R⁶ = an alkyl group or aryl group, R³ represents an alkylene group and R⁴ and R⁵ represent hydrogen atoms, groups reactive to isocyanate or R⁶ groups; whereby R⁴, R⁵ or R⁶ contain a group reactive to isocyanate or R⁴ or R⁵ is a functional group reactive to isocyanate, whereby R⁴, R⁵ or R⁶ - if present have no groups reactive to isocyanate and the molar ratio of isocyanate groups in (b1) to the groups reactive to isocyanate in the compound of formula (I) is 1.0.

(57) Zusammenfassung: Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen, enthaltend ein (Meth)Acrylat-copolymerisat (A), das bezogen auf (A), bis zu 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren einpolymerisiert enthält, wovon (a1) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und (a2) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige Monomere darstellen; und (B) ein Addukt, herstellbar aus (b1) einem Diisocyanat und (b2) einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) mit einer isocyanatreaktiven Gruppe, worin R¹ und R² Wasserstoffatome oder Alkylreste, X und Y Sauerstoffatome, Schwefelatome oder >N-R⁶ mit R⁶ = Alkylrest oder Arylrest, R³ Alkylrest und R⁴ und R⁵ Wasserstoffatome, isocyanatreaktive Gruppen oder Reste R⁶ bedeuten; wobei R⁴, R⁵ oder R⁶ eine isocyanatreaktive Gruppe enthält oder R⁴ oder R⁵ eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe ist, wobei R⁴, R⁵ oder R⁶ - sofern vorhanden - keine isocyanatreaktiven Gruppen aufweisen und das Molverhältnis von Isocyanatgruppen in (b1) zu den isocyanatreaktiven Gruppen in der Verbindung I bei 1,0 liegt.

WO 01/83579 A1



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -
5 klebstoffe und -dichtungsmassen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung
die Verwendung der neuen Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe zur
Herstellung von neuen Klarlackierungen oder farb- und effektgebenden
Unidecklackierungen, Basislackierungen und Mehrschichtlackierungen in der
Kraftfahrzeugserienlackierung und -reparaturalackierung, der Lackierung von
10 Bauwerken im Innen- und Außenbereich, der Möbel-, Fenster- und
Türenlackierung sowie der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating,
Container Coating und der Imprägnierung von elektrotechnischen Bauteilen. Des
weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen
Mehrkomponentenklebstoffe und -dichtungsmassen für die Herstellung von
15 neuen Klebschichten und Dichtungen, insbesondere auf den vorstehend
aufgeführten Anwendungsgebieten.

Zweikomponentenbeschichtungsstoffe, die - ganz allgemein -
Reaktivkomponenten mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen, übliche und
20 bekannte Polyisocyanate sowie Addukte von Diisocyanaten und Dioxolanen,
Dioxanen oder Oxazolidinen, die eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe
aufweisen, im Molverhältnis 1 : 1 enthalten, sind aus der deutschen
Patentanmeldung DE 196 09 617 A 1 bekannt.

25 Nach Seite 3, Zeile 68, bis Seite 4, Zeile 10, handelt es sich bei den
Reaktivkomponenten inter alia um hydroxyfunktionelle Polymere mit einem
Gehalt an Hydroxylgruppen von 0,1 bis 20 Gew.-% (entsprechend 33 bis 660 mg
KOH/g). Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymeren beträgt
vorzugsweise 1.000 bis 100.000. Die Polymeren enthalten vorzugsweise mehr als
30 50 Gew.-% C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylat, Vinylaromaten mit bis zu 20
Kohlenstoffatomen, Vinylester von bis zu 20 Kohlenstoffatomen enthaltenden

Carbonsäuren, Vinylhalogenide, nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigte Nitrile und deren Mischungen. Bevorzugt werden Polymere, die bis zu 60 Gew.-% C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylate, Styrol oder deren Mischungen enthalten.

5

Darüber hinaus enthalten die Polymeren hydroxyfunktionelle Monomere, entsprechend dem obigen Hydroxylgruppengehalt, sowie weitere Monomere wie nicht näher spezifizierte ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide.

10

Nach Seite 9, Zeilen 30 bis 45, „Herstellung und Prüfung der Klarlacke mit den Verbindungen A – Zweikomponentensystem“ wird das hydroxyfunktionelle Vinylpolymerisat Lumitol® H 136 der BASF Aktiengesellschaft mit einer OH-Zahl von 136 mg KOH/g als Reaktivkomponente verwendet. Diese bekannten Klarlacke weisen einen hohen Festkörpergehalt von bis zu 76 Gew.-% auf. Die hieraus hergestellten Klarlackierungen weisen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Härte und Flexibilität, sowie eine hohe Chemikalienbeständigkeit auf.

20

Die aus DE 196 09 617 A 1 bekannten Zweikomponentenbeschichtungsstoffe sind indes nicht so breit anwendbar, wie es eigentlich wünschenswert wäre. Außerdem muß ihre Standzeit, d.h. die Zeit, innerhalb derer sie nach dem Vermischen der beiden Komponenten einwandfrei verarbeitbar sind und einwandfreie Beschichtungen liefern, noch verlängert werden.

25

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 197 09 465 A 1 sind thermisch härtbare Beschichtungsstoffe auf der Basis hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel und Vernetzungsmittel, welche mit Hydroxylgruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, bekannt. Sie weisen nach ihrer Aushärtung ein Speichermodul

30

E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,6}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 auf, wobei das Speichermodul E' und der

Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen wurden. Als Bindemittel werden inter alia (Meth)Acrylatcopolymerisate verwendet, die 4-Hydroxybutylmethacrylat einpolymerisiert enthalten. Die aus den bekannten Beschichtungsstoffen hergestellten Beschichtungen sind kratzfest und chemikalienstabil. Indes muß das bereits erreichte Niveau der Kratzfestigkeit für besonders anspruchsvolle Verwendungszwecke, beispielsweise in der Serien- und -reparaturlackierung von besonders hochwertigen Automobilen der Oberklasse weiter verbessert werden. Außerdem sollten die bekannten Beschichtungen noch besser polierbar sein.

Methylpropan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und seine Polymerisate mit niedrigem Molekulargewicht sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 32 34 045 A 1 bekannt. Die Polymerisate werden zur Herstellung lichtempfindlicher Zusammensetzung verwendet, welche der bildmäßigen Belichtung dienen. Es ist nicht bekannt, ob sie sich auch für die Herstellung von Mehrkomponentenbeschichtungsstoffen, -klebstoffen oder -dichtungsmassen eignen.

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 198 50 210.9 wird die Verwendung von 2-Methyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat für die Herstellung von (Meth)Acrylatcopolymerisaten beschrieben. Die betreffenden (Meth)Acrylatcopolymerisate dienen der Herstellung von Mehrkomponentenbeschichtungsstoffen, -klebstoffen und -dichtungsmassen. Die Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe liefern kratzfeste Beschichtungen, insbesondere Klarlackierungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die bekannten Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe unter vollem Erhalt des bereits erreichten Eigenschaftsprofils weiterzuentwickeln, so daß neue vorteilhafte Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe resultieren, die einen hohen

Festkörpergehalt bei niedriger Viskosität und eine lange Standzeit haben und Beschichtungen, insbesondere Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebende Unidecklackierungen, Basislackierungen und Mehrschichtlackierungen liefern, die außer einer hohen Härte, Flexibilität und Chemikalienbeständigkeit auch noch
5 einen hervorragenden Verlauf, eine sehr gute Zwischenschichthaftung, einen hervorragenden optischen Gesamteindruck, eine sehr gute Witterungsbeständigkeit, eine sehr hohe Kratzfestigkeit und eine sehr gute Polierbarkeit aufweisen. Außerdem ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die bislang bekannten Zweikomponentenklebstoffe und -
10 dichtungsmassen weiterzuentwickeln, so daß neue Mehrkomponentenklebstoffe und -dichtungsmassen mit einem hohen Festkörpergehalt bei niedriger Viskosität und einer lange Standzeit resultieren, die Klebschichten von besonders hoher Klebkraft und Dichtungen von besonders hoher Dichtungsfähigkeit auch gegenüber chemisch aggressiven Stoffen liefern.

15

Demgemäß wurden die neuen Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen gefunden, enthaltend

(A) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat einer OH-Zahl von 130 bis
20 200, einer Glasübergangstemperatur von -35 bis $+60^{\circ}\text{C}$, eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 1.000 bis 5.000 Dalton und eines massenmittleren Molekulargewichts von 2.000 bis 20.000 Dalton, das, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), bis zu 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a)
25 einpolymerisiert enthält, wovon

(a1) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und

30

- (a2) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere darstellen;

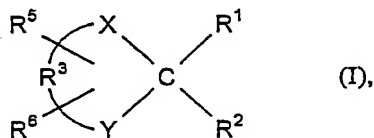
5 und

(B) mindestens ein Addukt, herstellbar aus

(b1) mindestens einem Diisocyanat und

10

(b2) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe:



15

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 : unabhängig von einander = Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

20

X und Y: unabhängig voneinander = Sauerstoffatom, Schwefelatom oder ein Rest $>\text{N}-\text{R}^6$, worin R^6 = aliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenstoffketten durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder aromatische Gruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen;

25

R³: Alkylenrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen;

R⁴ und R⁵: unabhängig voneinander Wasserstoffatome,
isocyanatreaktive funktionelle Gruppen oder
5 Reste R⁶;

mit der Maßgabe, daß ein Rest R⁴, R⁵ oder R⁶ eine
isocyanatreaktive funktionelle Gruppe enthält oder ein Rest R⁴ oder
R⁵ eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe ist, wobei die
10 anderen Reste R⁴, R⁵ oder R⁶ – sofern vorhanden – keine
isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aufweisen;

wobei das Molverhältnis von Isocyanatgruppen in den Diisocyanaten (b1)
zu den isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Verbindung I bei
15 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8 liegt.

Im folgenden werden die neuen Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -
klebstoffe und -dichtungsmassen der Kürze halber als „erfindungsgemäße
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen“ bezeichnet.

20

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer Klarlackierung durch
Applikation eines Klarlacks auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat oder
eine hierauf befindliche Lackierung gefunden, bei dem man den
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff als Klarlack verwendet.

25

Des weiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder
effektgebenden Lackierung durch Applikation eines pigmentierten Unidecklacks
auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, bei dem man den
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff als Unidecklack verwendet.

30

Nicht zuletzt wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effktgebenden Mehrschichtlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch

- 5 (1) Applikation eines Basislacks auf das Substrat
- (2) Trocknung und/oder partielle Härtung oder vollständige Härtung der Basislacksschicht,
- 10 (3) Applikation eines Klarlacks auf die getrocknete und/oder partiell gehärtete Basislacksschicht oder die gehärtete Basislackierung und
- (4) Gemeinsame Härtung der Klarlacksschicht mit der Basislacksschicht oder separate Härtung der Klarlacksschicht,
- 15 gefunden, bei dem man
- (a) einen an sich bekannten Basislack und als Klarlack den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff,
- 20 (b) einen an sich bekannten Klarlack und als Basislack den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff oder
- (c) als Basislack und als Klarlack einen pigmentierten und einen nicht
- 25 pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff verwendet.

Nicht zuletzt wurde das neue Verfahren zur Herstellung neuer Klebschichten und/oder Dichtungsmassen auf und in grundierten und ungrundierten Substraten gefunden, bei dem man erfindungsgemäße Klebstoffe und/oder Dichtungsmassen

30 auf und/oder in die Substrate appliziert und härtet.